



AUSLEGESCHRIFT 1119436

B 57782 IVc/22b

ANMELDETAG: 10. MAI 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

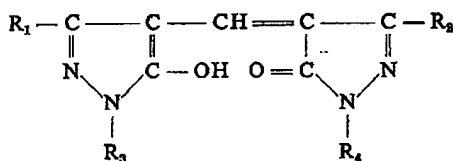
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 14. DEZEMBER 1961

1

Es ist bekannt, daß Farbstoffe, die zur Herstellung von transparenten Lacken dienen, im allgemeinen keine hohe Lichtechtheit aufweisen. Die wenigen, zur Herstellung von transparenten Lacken geeigneten lichtechten Farbstoffe, z. B. gewisse Metallkomplexe von Azofarbstoffen oder Azomethinfarbstoffen, befriedigen meist hinsichtlich der Brillanz der fertigen Lacke nicht.

Es wurde nun gefunden, daß Lacke, die Farbstoffe der allgemeinen Formel



enthalten, in der R₁ und R₂ Wasserstoffatome, Alkyl-, 20
Aryl- und/oder Carbonsäureestergruppen, R₃ und R₄
Wasserstoffatome, Alkyl- und/oder gegebenenfalls
durch Alkyl-, Alkoxy-, Nitro-, Sulfonsäureamid- und/
oder Halogenatome substituierte Arylgruppen be-
deuten, mit diesen Nachteilen nicht behaftet sind. 25

Die neuen Lacke haben eine grünstichgelbe Farbe und besitzen im Vergleich zu Lacken, die z. B. unter Verwendung von Schwermetallcomplexen, von Azoder Azomethinfarbstoffen hergestellt wurden, einen wesentlich reineren Farbton und eine beträchtlich höhere Brillanz.

Die Farbstoffe der oben bezeichneten Formel sind hervorragend keton- und esterlöslich und vorzüglich lichtecht.

Als Lacke, die die genannten Farbstoffe enthalten, kommen z. B. Nitro-, Epoxyharz-, Alkydharz- oder Polystyrollacke in Betracht. Die Farbstoffe sind in den neuen Lacken in Mengen von etwa 0,05 bis 2 Teilen, bevorzugt 0,5 Teilen bis 1 Teil (bezogen auf 100 Teile der fertigen Lacke) enthalten. Die Lacke enthalten außer den Farbstoffen die für die Lackbereitung üblichen Zusätze.

Übliche Zusätze sind beispielsweise für Nitrocelluloselacke Celluloseacetat, Weichmacher, z. B. Phthalsäuredibutylester, und Lösungsmittel, wie Alkohole, 45 substituierte Glykole, Ester, Methyläthylketon, für Alkydharzlacke (z. B. solche auf Basis von Leinöl oder Rizinusöl und Phthalsäureanhydrid), gegebenenfalls alkohollösliche Harnstoffformaldehydharze und Lösungsmittel, z. B. Toluol, Xylol, Butanol, Dimethyl- 50 acetal, für Polystyrollacke (z. B. solche aus etwa 70 bis 80% Styrol und 30 bis 20% Acrylsäurebutylester von

Transparentlacke

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik

Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Dr. Dieter Leuchs und Dr. Hans Otterbach,
Ludwigshafen/Rhein,
sind als Erfinder genannt worden

- 2

einem K-Wert von 50 bis 55) Lösungsmittel, wie Toluol, Methyläthylketon und Glykoläther.

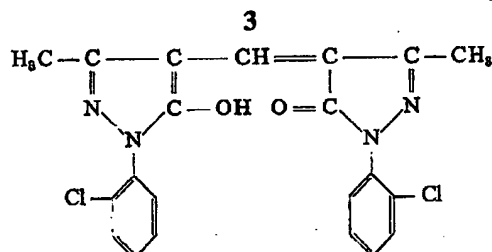
Die Lacke werden für die üblichen Verwendungszwecke benutzt, z. B. zum Beschichten von Holz, Metall und Papier.

Erhöht man den Farbstoffanteil in den oben genannten Lacken auf 2 bis 4%, so lassen sich diese Stoffmischungen auch für den Tief- oder Gummidruck verwenden.

Die Farbstoffe der oben angegebenen Formel können nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren (Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 26, S. 495; 1. Ergänzungswerk, S. 145; 2. Ergänzungswerk, S. 283) oder vorteilhafter nach dem in der belgischen Patentschrift 598 870 beschriebenen Verfahren hergestellt werden (Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden gelben 4,4'-Methenyl-bis-[pyrazolone-(5)]). Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprocente.

Beispiel 1

Aus 16 Teilen eines alkohollöslichen Cellulosenitrats, das noch ein Drittel seines Gewichts an Butanol enthält, 5,5 Teilen Dibutylphthalat, 27 Teilen Äthylenglykolmonobutyläther, 22,5 Teilen Äthanol, 1,5 Teilen Butanol, 27,5 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen Methylacetat und Äthylacetat und 0,5 Teilen des Farbstoffs der Formel

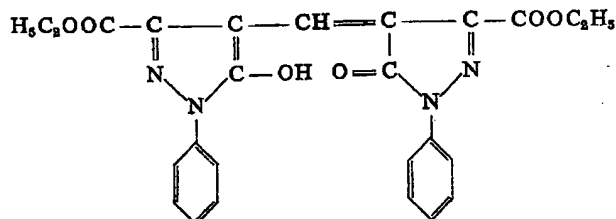


Der Lack ergibt auf Aluminiumfolie einen leuchtend grünstichiggelben, vorzüglich transparenten Überzug.

Beispiel 2

Aus 42 Teilen eines Epoxyharzes, 53 Teilen einer Mischung aus 21 Teilen Butylacetat, 20 Teilen Butanol, 15 Teilen Xylol und 2 Teilen des Farbstoffs der

Formel



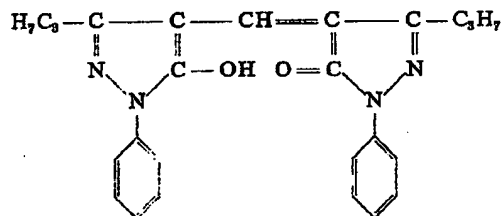
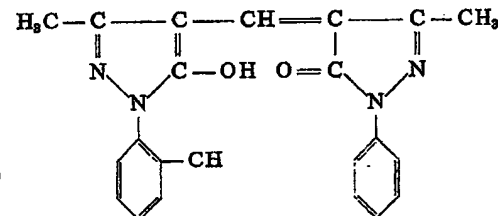
bereitet man auf übliche Weise einen Nitrolack.

bereitet man auf übliche Weise einen Epoxyharzlack, der bei 150°C auf Metall eingebrannt wird und gut haftende harte Überzüge liefert.

Beispiel 3

In 100 Teilen eines Lacks, bestehend auf 15% eines niedrigviskosen Mischpolymerisats aus etwa 87% Vinylchlorid und 13% Vinylacetat, 75% Methyläthylketon und 10% Äthylglykol, werden 2,5 Teile des

Farbstoffs der Formel

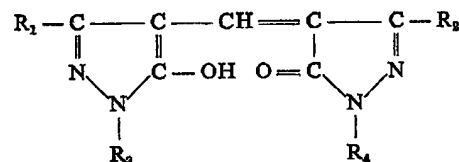


eingefärbt und bei 150°C 30 Minuten auf Metall eingebrannt. Es entsteht eine lichtechte gelbe Lackierung.

35

PATENTANSPRUCH:

Lacke, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Farbstoffen der allgemeinen Formel



45

in der R_1 und R_2 Wasserstoffatome, Alkyl-, Aryl- und/oder Carbonsäureestergruppen, R_3 und R_4 Wasserstoffatome, Alkyl- und/oder gegebenenfalls durch Alkyl-, Alkoxy-, Nitro-, Sulfonsäureamid- und/oder Halogenatome substituierte Arylgruppen bedeuten.

gelöst. Beim Beschichten von weißem Kunstdruckpapier mit diesem Lack erhält man lichtechte brillante Gelbeffekte.

Beispiel 4

98 Teile eines Einbrennlacks, bestehend aus 50 Teilen einer 50%igen Lösung eines Alkydharzes auf Basis Rizinusöl in Xylol, 25 Teilen eines Harnstoffformaldehydharzes (60%ig) in Butanol und 23 Teilen eines Gemisches gleicher Teile Xylol und Dimethylacetal,

50

stresses in nitrocellulose films. A. T. Sanzharovskii and G. I. Epifanov. *Vysokomolekul. Soedin.* 3, 1641-3 (1961); cf. *CA* 56, 6113h.—The internal stresses were studied of nitrocellulose coatings prep'd. from 10 and 20% aq. nitrocellulose in a mixt. of BuOAc 25, EtOAc 25, toluene 25, EtOH 15, and BuOH 10% on glass, brass, Cu, and stainless-steel supports. The real tensile strength of these coatings decreased 15-20% owing to internal stresses. The mean internal stresses fell considerably with increasing film thickness. The max. internal stress value manifested no change with changes in the initial soln. concn. and the nature of the support.

Polybasic acids as raw materials for alkyd resins. P. W. Sherwood. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 63, 1049-51 (1961).—The prep'n. and properties of alkyd resins in which phthalic anhydride has been wholly or partially replaced by fumaric, isophthalic, trimellitic, hexahydrophthalic, adipic, azelaic, or sebacic acid are described. F. Franks

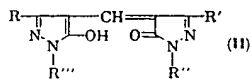
See also: Physicochem. properties of resins prepared by polycondensation of benzyl chloride and of 1-chloromethylnaphthalene in the presence of chlorides of Group IV elements [film-forming properties] (Osipov) 47. Influence of the water on film formation from dispersions (Hover) 47. Aerosol review, 1962 [paints and lacquers] (Anon.) 40.

Patents: Metal-free α - and γ -phthalocyanines stable to org. solvents such as aromatic hydrocarbons [pigments] (Muehlbauer) 44. Polyester resins for coating and molding (Foster) 47. Reaction product of a polyspirane resin with a polycarboxylic acid anhydride, mixts. thereof with other polymeric materials and conductor coated therewith (Markhart) 47. Reaction products of polyethylene oxide wax with a high-mol.-wt. alcs. and polybasic acids [emulsifying agents] (Heyden) 31. Telomers of tetrafluoroethylene [floor polish] (E. I. du Pont de Nemours & Co.) 27. Poly(vinyl ester) dispersions [paints] (Kahrs) 47.

Thixotropic emulsion paints. British Celanese Ltd. (by Francis George Peach, Harold Bates, and Philip R. Hawtin). Brit. 888,969, Feb. 7, 1962, Appl. Apr. 2, 1959. Poly(vinyl acetate) emulsions contg. cellulose ethers as stabilizers were made thixotropic by heating them at 45-65° in a closed vessel for at least 2 days. Pigmented emulsions having a viscosity of 40 poises as prep'd. attained viscosities of 1490 poises and 2040 poises after being heated for 3 and 14 days, resp., at 57°. The heated products can be applied by brushing. Bu₄SnOAc or PhHg dinaphthylmethane disulfonate were shown to be fungicides, and *p*-chloro-m-cresol to be a bactericide in paints thus treated.

W. E. Gloor
Addition of alkyl polysiloxanes to water-based paints. Farbenfabriken Bayer A.-G. Brit. 886,362, Jan. 3, 1962; Ger. Appl. Dec. 15, 1958. The addn. of powd. alkyl polysiloxane of particle size <1 μ in an amt. of 0.5-5% by wt. of the solid binder of an aq. paint dispersion improves the weather resistance of the applied paint. The powd. alkyl polysiloxanes are prep'd. by the hydrolysis of, e.g., MeSiCl₃ (Brit. 856,622).

E. Roy Taylor, Jr.
Transparent lacquers. Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G. (by Dieter Leuchs and Hans Otterbach). Ger. 1,119,436 (Cl. 22h), Dec. 14, 1961, Appl. May 10, 1960. Greenish yellow lacquers were obtained from paints based on cellulose nitrate (I), epoxy resins, alkyd resins, etc., by addn. of 0.5-2.5% methenylbispyrazolones of general formula II (Belg. 598,870). Thus, a lacquer was prep'd.



from alc. I 16, di-Bu phthalate 5.5, BuOCH₂CH₂OH 27, EtOH 22.5, BuOH 1.5, 1:1 MeOAc-EtOAc 27.5, and II (R = R' = Me, R'' = R''' = 2-ClC₆H₄) 0.5 part.

Alexej B. Borkovec
Solvent-free epoxy coatings. Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G. (by Kurt Demmler, Oskar Lissner, and Ferdinand Meyer). Ger. 1,122,195 (Cl. 22h), Jan. 18, 1962, Appl. May 25, 1956. Coatings contg. compds. with >1 epoxy (I) group in the middle of the mol. can be cured in the absence of solvents. Diprimary amines (II) are good curing agents when the amino groups are attached to 2 cycloaliphatic radicals which are linked with a bridging

chain of atoms (diaminodicyclohexylmethane or diaminodicyclohexylamine). Compds. contg. I are aliphatic glycidyl polyethers (III), aromatic I resins (from 4,4'-dihydroxydiphenyldimethylmethane and epichlorohydrin (IV)), or a mixt. of aliphatic and (or) aromatic III. In general, II are used in such amts. that there is 1 H atom attached to the N for each I group of the III; in some cases a 10% excess of II is beneficial, and 50-300% of the stoichiometric amts. of II is useful. It is possible to replace part of diamines by an equiv. part of another amine or polyamine; also part of the I groups may be replaced by carboxylic acids or amines. Thus, an elastic, clear, colorless, light-stable coating with good resistance against chemicals was obtained when 100 parts III (from glycerol and IV with I equiv. 0.70) and 36.5 parts 4,4'-diaminodicyclohexylmethane were mixed, poured onto a plate, and cured for 3 hrs. at room temp.

L. L. Bildusas
Air-drying epoxy resins. James R. Stephens and Richard E. Van Strien (to Standard Oil Co. (Indiana)). U.S. 3,012,979, Dec. 12, 1961, Appl. Apr. 22, 1959. Air-drying, unsatd. polyester resins are prep'd. by polycondensation of trimellitic anhydride (I) with mono-1,2-epoxide compds., such as propylene oxide (II). This condensate is treated with an unsatd. fatty acid, e.g. soybean fatty acid (III). Thus, a mixt. of 274 g. I and 414 g. II was stirred at room temp., 0.4 cc. pyridine added, and the temp. kept below the b.p. of I by cooling. After the heat production ceased, the mixt. stood for 3 days to complete the reaction. The product was filtered under pressure, pptd. by stirring with 0.1N NaOH, restirred with 0.1N HCl and water, and dried *in vacuo* to give a white brittle solid (IV). Then 40 g. IV and 31 g. III were heated for 5 hrs. at 160-230°. A very viscous product was formed with an acid no. of 46, forming hard films upon air-drying at room temp.

N. W. F. Kossen
Reaction product of a polyspirane resin with a polycarboxylic acid anhydride, mixtures thereof with other polymeric materials, and conductors coated therewith. Albert H. Markhart, Charles F. Hunt, and Edward Lavin (to Shawinigan Resins Corp.). U.S. 3,015,643, Jan. 2, 1962, Appl. Aug. 11, 1958. A resin esp. suitable for wire-enamel coatings is prep'd. by modifying polyspirane resins with polycarboxylic acid anhydrides as cross-linking agents, such as phthalic, hexahydrophthalic, succinic, methylsuccinic, or pyromellitic acid anhydride. For the ultimate application as elec. insulating coating, the polymer may be combined with other resins, such as phenolic, epoxy, or polyurethan resins, or a metallic soap, e.g. Zn naphthenate, or other polymers, such as poly(tetrafluoroethylene), to improve specific elec. properties. As an example, poly(pentanediyldienepentaerythritol) resin (I) was prep'd. by refluxing 488 g. tech. pentaerythritol (80% mono- and 20% dipentaerythritol), 1384 g. 24% aq. glutaraldehyde (pH 2.5-4), and 1200 g. distd. H₂O. Oxalic acid (7.4 g.) was added; within 5 min. insol. particles began to form, and the reaction was complete in 2 hrs. A white resinous powder, m. >200°, was recovered. To a mixt. of 488 ml. cresylic acid and 155 ml. naphtha, 150 g. I was added after heating to 50-100°, 7.5 g. pyromellitic dianhydride was introduced as a curing agent, and the finished enamel was filtered while hot. Applied on wire and heat-cured, the coating, compared with a polyvinyl-HCHO-phenolic enamel, showed superior resistance to the 1 kv. heat-life test at 240°, 110 hrs. (against 27 hrs.) at 200°, 856 hrs. (110 hrs.), and at 180°, >5000 hrs. (400 hrs.). The flexible life test showed 109 hrs. (20 hrs.), and the cut-through temp. was 270° (221°).

George M. Sutherland
Fluidizing agents for film-forming suspensions. Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G.m.b.H. Brit. 887,241, Jan. 17, 1962; Ger. Appl. Apr. 3, 1958. Fluidizing agents, to minimize sedimentation of a pigment or other filler in a lacquer or other film-forming suspension, comprise solns. in an org. solvent of a salt formed from a basic polyamide and an acid which may be H₃PO₄, an acid ester deriv. of H₃PO₄, or an acid diester of a glycol or a polyglycol. Thus, 11.6 kg. of 85% H₃PO₄ was stirred at <80° with 40.2 kg. of a basic polyamide from dipropylentriamine and ricinonic acid in 24.1 kg. BuOH and 24.1 kg. xylene to form a pale-yellow viscous soln. with pH 6. Addn. of 0.5% of this soln. to a pigmented lacquer prevented sedimentation for several months.

J. C. Tallman
Coatings having tack-free surfaces. Sichel-Werke A.-G. Ger. 1,121,330 (Cl. 39b), Jan. 4, 1962, Appl. June 29, 1959.